

-----  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008983849

WPI Acc No: 1992-111118/\*199214\*

**Prepreg for laminate board with low dielectric constant - obtd. by  
impregnating sheet like base material with dispersion of fluoro-plastic  
and hollow glass balloon and drying**

Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (MATW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4055437	A	19920224	JP 90167782	A	19900626	199214 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90167782 A 19900626

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4055437	A		6		

Abstract (Basic): JP 4055437 A

Prepreg is obtd. by impregnating a sheet like base material with a dispersion of fluoroplastics and hollow glass balloon with mean particle size upto 20 micro m and drying the material.

Pref. fluoroplastics is at least 1 of PTFE, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymer and tetrafluoroethylene-ethylene copolymer. The sheet like base material is (non)-woven cloth comprising glass fibre, (non)-woven cloth comprising aramid fibre or (c) paper. The content of hollow glass balloon is at least 5 wt.% to total solids of the prepreg. Hollow glass balloon is coated with silane coating agent.

USE/ADVANTAGE - Useful for multilayer-large scale printed wiring board, etc., It has stable properties due to a low dielectric constant and low thermal expansion. 92051699

Derwent Class: A14; A85; V04

International Patent Class (Additional): C08J-005/24; C08L-027/00;

H05K-001/03

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-55437

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 J 5/24  
H 05 K 1/03  
// C 08 L 27:00

識別記号

CEW

F

庁内整理番号

6639-4F  
7011-4E

⑭ 公開 平成4年(1992)2月24日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低誘電率積層板用プリブレッグ

⑯ 特 願 平2-167782

⑰ 出 願 平2(1990)6月26日

⑱ 発 明 者 島 本 勇 治 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑱ 発 明 者 柏 原 圭 子 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑱ 発 明 者 橘 田 義 弘 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

低誘電率積層板用プリブレッグ

2. 特許請求の範囲

1 シート状の基材に、フッ素樹脂および平均粒径20 $\mu$ m以下の中空ガラス球の分散液を含浸乾燥させてなる低誘電率積層板用プリブレッグ。

2 フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体およびテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の低誘電率積層板用プリブレッグ。

3 シート状の基材が、下記(a)、(b)、(c)のうちのいずれかである請求項1または2記載の低誘電率積層板用プリブレッグ。

(a) ガラス繊維からなる織布または不織布。

(b) アラミド繊維からなる織布または不織布。

(c) 紙。

4 中空ガラス球の含有量が、プリブレッグ中の全固形分の5重量%以上である請求項1ないし3のいずれかに記載の低誘電率積層板用プリブレッグ。

5 中空ガラス球が、シランコート剤でコーティングされたものである請求項1ないし4記載の低誘電率積層板用プリブレッグ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、プリント配線板分野等に使用される低誘電率積層板用プリブレッグに関する。

(従来の技術)

従来、電気・電子分野で用いられるプリント配線板用の基板材料としては、たとえば、ガラス布(繊維強化材)等の基材に各種樹脂を含浸して得られたプリブレッグを積層し成形した積層板がある。具体的には、ガラス布基材エポキシ樹脂積層板、ガラス布基材ポリイミド樹脂積層板、ガラス布基材フッ素樹脂積層板などが広く用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、高多層で大型のプリント配線板においては、性能向上のために、低誘電率かつ低熱膨張係数の基板材料が求められている。このような要求に対しては、前記ガラス布基材エポキシ樹脂積層板およびガラス布基材ポリイミド樹脂積層板では、低熱膨張係数の要求を満たす反面、低誘電率の要求を満たすことが困難であった。一方、前記ガラス布基材フッ素樹脂積層板では、低誘電率の要求を満たす反面、Z方向の熱膨張係数が大きく、高多層のプリント配線板とした場合、スルホールメッキ部のヒートサイクルによる断線が起こりやすく、接続信頼性が低いという欠点があった。

低誘電率かつ低熱膨張係数の基板材料の実現のためには、過去、様々な試みがなされている。たとえば、特開昭63-259907号公報に開示されている電気的基体材料では、ガラス布基材を使用せずに、低誘電率化効果のあるフルオロポリマー材料（フッ素樹脂）と低誘電率化および低熱

膨張係数化効果のあるセラミック充填材（無機材料）とを組み合わせることによって基板材料の低誘電率化および低熱膨張係数化を達成している。しかし、この電気的基体材料は、そのシート化工程が非常に複雑で費用が膨大になるので、実用化が妨げられていた。

その点、前記ガラス布基材フッ素樹脂積層板は、シート化が容易であり、かつ、含浸法で得られるため、製造コストが低い。そこで、前記低誘電率化および低熱膨張係数化効果のある無機材料と低誘電率化効果のあるフッ素樹脂との組み合わせを前記ガラス布基材フッ素樹脂積層板にも応用することが考えられる。すなわち、積層板の構成材料であるプリプレグを作製する際、ガラス布基材に含浸させるフッ素樹脂の分散液中に、低誘電率化および低熱膨張係数化効果のある無機材料を添加し、樹脂と一緒に同無機材料も含浸して、プリプレグの低誘電率化および低熱膨張係数化を図ることが考えられる。

前記低誘電率化および低熱膨張係数化効果のあ

る無機材料としては、前記セラミック充填材の他に、たとえば、窒素ガス、炭酸ガス等を封入した中空ガラス球（ガラスバルーン）がある。このものは、中空であるから、低誘電率化および低熱膨張係数化効果に一層優れている。しかし、この中空ガラス球をフッ素樹脂等の分散液に添加して調製した含浸液を、ガラス布等のシート状の基材に含浸してプリプレグを作製しようとした場合、従来入手可能な微小中空ガラス球の多くは、平均粒径が40～100 $\mu$ mであり（「多孔性セラミックスの開発・応用」シーエムシー発行、1984年刊、198～201頁等参照）、比重が0.2～0.6と小さいため、中空ガラス球が含浸液の上部に浮いてしまう（中空ガラス球が含浸液中に均一に分散しない）。このような含浸液を前記基材に含浸しても、樹脂は、ガラス布に均一に含浸されるが、中空ガラス球は、均一に含浸されない。それゆえ、均一な組成のプリプレグを安定して得ることが困難であり、プリプレグの場所によって誘電率や熱膨張係数が変化してしまうので、実用化

に至っていないのが現状である。

以上の事情に鑑み、この発明は、組成が均一であり、低誘電率かつ低熱膨張係数の安定した性能を有するプリプレグを提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題を解決するため、この発明にかかる低誘電率積層板用プリプレグは、シート状の基材に、フッ素樹脂および平均粒径20 $\mu$ m以下の中空ガラス球の分散液を含浸乾燥させてなるものである。

この発明で用いられるフッ素樹脂としては、特に限定されないが、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」と略す）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、「FEP」と略す）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下、「PFA」と略す）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（以下、「ETFE」と略す）、ポリクロロトリフルオ

ロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも、低誘電率で、しかも高耐熱性を有する点から、PTFE、FEP、PFA、ETFEが好ましい。なお、前記列記したフッ素樹脂は、1種のみ使用に限らず、複数種を併用して使用することもできる。

この発明で用いられるシート状の基材としては、特に限定されないが、たとえば、ガラス、アスベスト、アルミナなどからなる無機質繊維、ポリエステル、アラミド、ポリビニルアルコール、アクリル、PTFEなどからなる有機合成繊維、木綿などの天然繊維等の各繊維からなる織布・不織布あるいは紙等が挙げられる。また、PTFEフィルム、FEPフィルム、PFAフィルム、発泡PTFEフィルム、ポリイミドフィルム、PPSフィルム(=ポリフェニレンスルフィドフィルム)等の合成樹脂フィルムも使用可能である。これらの基材の中でも、誘電率、耐熱性、加工性の点

から、ガラス繊維またはアラミド繊維からなる織布・不織布、あるいは、紙が望ましい。

この発明で用いられる中空ガラス球としては、平均粒径が20 $\mu$ m以下のものを用いることが必要である。これは、主に、下記の理由による。

この発明で使用するフッ素樹脂は溶媒に難溶であるため、同樹脂を基材に含浸する場合は、水性分散液として含浸するのが一般的であるが、フッ素樹脂の水性分散液の比重は、1.3~1.6程度と大きく、また、粘度は、20~30cps(25℃)と低い。そのため、このような分散液に、前述した従来入手可能な比重の小さい中空ガラス球を加えた場合、中空ガラス球が浮いてしまうので、中空ガラス球が均一に分散した安定な含浸液を得ることは困難である。そこで、中空ガラス球として平均粒径20 $\mu$ m以下のものを用いることによって、中空ガラス球が均一に分散され、かつ、その状態が安定して保持される含浸液を得ることが可能になるのである。これは、中空ガラス球の比重が大きくなって前記フッ素樹脂の分散液の比重に

近づくと、粉体の微細化効果の二つの効果によるものと推定される。このような中空ガラス球(およびフッ素樹脂)が均一に分散した含浸液(分散液)を前記シート状基材に含浸すれば、組成が均一であり、低誘電率かつ低熱膨張係数の安定した性能を有するプリブレッグが得られるのである。

また、中空ガラス球の平均粒径を小さくすると、その耐圧強度が大きく向上するため、プリブレッグを積層し成形する時の成形圧力による中空ガラス球の破壊を防止できるようになる。

中空ガラス球の粒径の下限については、特に限定されないが、中空ガラス球の壁厚を0.5 $\mu$ m以下にすることは困難であるので、中空ガラス球によって低誘電率化効果等を得るためには、その粒径が1.5 $\mu$ m以上であることが望ましい。

平均粒径20 $\mu$ m以下の中空ガラス球の中空部分の球全体に対する体積比率については、従来の平均粒径40~100 $\mu$ mの中空ガラス球のそれより減少するけれども、複合物にした場合の低誘電率

化および低熱膨張係数化効果は、依然発揮される。

中空ガラス球の製造方法、殻壁の構成材として用いられるガラスの種類、中空部分に封入される気体の種類等については、特に限定されない。

プリブレッグ中の中空ガラス球の含有量については、特に限定されるものではないが、低誘電率化および低熱膨張係数化効果を顕著に得るためには、プリブレッグ中の全固形分に対して5重量%以上であることが望ましく、15~50重量%であることが最も望ましい。中空ガラス球の含有量が50重量%を超える場合、プリブレッグ中のフッ素樹脂の含有量が少なくなり、積層成形した時にボイドが発生しやすくなるので注意を要する。

さらに、中空ガラス球は、特に限定されるわけではないが、シランコート剤でコーティングされていることが望ましい。それによって、プリブレッグおよびそれを積層成形して得られた積層板の吸水率を低くすることができるからである。シランコーティングの方法としては、特に限定されず、

乾式法、湿式法等の各種の方法で実施することが可能である。シランコート剤としては、特に限定されないが、たとえば、フェニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシランなどのシラン化合物等が挙げられる。これらは、単独で、もしくは、複数種混合して使用できる。

この発明にかかる低誘電率積層板用プリブレグは、たとえば、金属箔とともに積層して、金属箔張り積層板として用いることができる。同プリブレグは、また、多層プリント配線板製造時の接着シートや封止材等としても有用である。

#### (作 用)

中空ガラス球として、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のものを用いるようにすると、中空ガラス球の比重が大きくなりフッ素樹脂の分散液の比重に近づき、しかも、粉体の微細化効果も加わるため、中空ガラス球がフッ素樹脂の分散液中に均一に分散する。このような中空ガラス球とフッ素樹脂が均一に

分散した分散液をシート状基材に含浸した後、乾燥するようにすると、低誘電率化効果を持つフッ素樹脂と低誘電率化および低熱膨張係数化効果を持つ中空ガラス球とが均一に含浸されるため、得られたプリブレグは、組成が均一であり、低誘電率かつ低熱膨張係数の安定した性能を有することが可能となる。

#### (実 施 例)

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

##### —実施例 1—

PTFEを60重量%含有する水性分散液(D-2:ダイキン工業社製)500重量部に、粒径が全て $40\mu\text{m}$ 以下であり、かつ平均粒径が $13\mu\text{m}$ である中空ガラス球(H-330:日本シリカ工業社製)150重量部を加え充分攪拌した。

このPTFEと中空ガラス球の分散液は、1時間静置しても二層に分離することなく、PTFEおよび中空ガラス球が均一に分散した状態を保持

した。

このPTFEと中空ガラス球の分散液を、Eガラス繊維からなる $97\text{g}/\text{m}^2$ のガラス布に含浸した。含浸終了後、二本のロールによって作られた狭い隙間を通して引き上げ、 $150^\circ\text{C}$ で5分間、次いで、 $380^\circ\text{C}$ で5分間乾燥した。その後、さらに前記PTFEと中空ガラス球の分散液を含浸し、乾燥する処理を繰り返すことによって、プリブレグ中のガラス布の含有量がプリブレグ中の全固形分の25重量%であるプリブレグを得た。

このプリブレグを4枚積層し、さらにその両面に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を配置して積層した。次に、これを金型に挟み、成形圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $380^\circ\text{C}$ で1時間保持して成形することによって、両面銅箔張積層板を作製した。

得られた両面銅箔張積層板について、誘電率、誘電正接、熱膨張係数、吸水率等の物性を測定した。なお、熱膨張係数は、厚さ方向の $30\sim 200^\circ\text{C}$ 間の熱膨張係数である。また、吸水率は、 $50^\circ\text{C}$ の温水中に48時間浸漬(D-48/50)

後の積層板の重量増加率(%)である。それらの結果を第1表に示した。

##### —実施例 2—

実施例1において、平均粒径 $13\mu\text{m}$ の中空ガラス球の代わりに平均粒径 $55\mu\text{m}$ の中空ガラス球(SI:W. R. グレース社製)を分級することによって得られた平均粒径 $20\mu\text{m}$ の中空ガラス球を用いるようにした以外は実施例1と同様にして、PTFEと中空ガラス球の分散液を調製した。

この分散液は、1時間静置しても二層に分離することなく、PTFEおよび中空ガラス球が均一に分散した状態を保持した。

このPTFEと中空ガラス球の分散液を用い、実施例1と同様にして、プリブレグを得た。

得られたプリブレグを用い、実施例1と同様にして、両面銅箔張積層板を作製した。

得られた両面銅箔張積層板について、実施例1と同様にして、物性を測定した。その結果を第1表に示した。

##### —実施例 3—

実施例1において、PTFEと中空ガラス球の分散液中の中空ガラス球の配合量を60重量部に変えた以外は実施例1と同様にして、PTFEと中空ガラス球の分散液を調製した。

この分散液は、1時間静置しても二層に分離することなく、PTFEおよび中空ガラス球が均一に分散した状態を保持した。

このPTFEと中空ガラス球の分散液を用い、実施例1と同様にして、ブリブregを得た。

得られたブリブregを用い、実施例1と同様にして、両面銅箔張積層板を作製した。

得られた両面銅箔張積層板について、実施例1と同様にして、物性を測定した。その結果を第1表に示した。

#### —実施例4—

シランコート剤（フェニルトリメトキシシラン：KBM103：信越化学工業社製）1.5重量部を250重量部のメチルアルコールに溶解した溶液に平均粒径13 $\mu$ mの中空ガラス球を150重量部添加し充分攪拌した後、室温でメチルアルコ-

SI：W. R. グレース社製）を分級することによって得られた平均粒径40 $\mu$ mの中空ガラス球を用いるようにした以外は実施例1と同様にして、PTFEと中空ガラス球の分散液を調製した。

この分散液を1時間静置したところ、二層に分離してしまった（中空ガラス球が浮いてしまった）。

この分散液をガラス布に含浸させたところ、中空ガラス球のガラス布への付着状態を安定化することができず、中空ガラス球の含有率がブリブregの場所によって異なってしまったため、安定した性能を測定することができなかった。

#### —比較例2—

実施例1で用いたPTFEを60重量%含有する水性分散液（D-2：ダイキン工業社製）500重量部のみをガラス布に含浸させ、中空ガラス球は含浸させないようにした以外は実施例1と同様にして、ブリブregを得た。なお、上記PTFEの水性分散液は、1時間静置しても二層に分離することなく、PTFEが均一に分散した状態を

保持した。シランコート剤でコーティング処理した中空ガラス球を得た。

実施例1において、中空ガラス球としては、上記のようにしてシランコート剤でコーティング処理した中空ガラス球を用いるようにした以外は実施例1と同様にして、PTFEと中空ガラス球の分散液を調製した。

この分散液は、1時間静置しても二層に分離することなく、PTFEおよび中空ガラス球が均一に分散した状態を保持した。

このPTFEと中空ガラス球の分散液を用い、実施例1と同様にして、ブリブregを得た。

得られたブリブregを用い、実施例1と同様にして、両面銅箔張積層板を作製した。

得られた両面銅箔張積層板について、実施例1と同様にして、物性を測定した。その結果を第1表に示した。

#### —比較例1—

実施例1において、平均粒径13 $\mu$ mの中空ガラス球の代わりに平均粒径55 $\mu$ mの中空ガラス球（

保持した。

得られたブリブregを用い、実施例1と同様にして、両面銅箔張積層板を作製した。

得られた両面銅箔張積層板について、実施例1と同様にして、物性を測定した。その結果を第1表に示した。

#### —比較例3—

ガラス布含有量がブリブreg中の全固形分の48重量%になるようにEガラス繊維からなるガラス布にポリイミド樹脂を含浸して得られたブリブreg（R-4670：松下電工社製）を4枚積層し、さらにその両面に厚さ35 $\mu$ mの銅箔を配置して積層した。次に、これを金型に挟み、圧力30kg/cm<sup>2</sup>、温度210℃で2時間保持し成形して、両面銅箔張積層板を得た。

この両面銅箔張積層板について、実施例1と同様にして、物性を測定した。その結果を第1表に示した。

第 1 表

	含浸液の均一分散の安定性	中空ガラス球		出 脂		プリブレッグ中のガラス布含有量 (重量%)	両面銅箔張積層板の物 性			
		平均粒径 (μm)	プリブレッグ中の含有量 (重量%)	種類	プリブレッグ中の含有量 (重量%)		誘電率 (1MHz, 常温)	誘電正接 (1MHz, 常温)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	吸水率 (%)
実施例1	静置1H後二層に分離せず	13	25	PTFE	50	25	2.65	0.0020	60	0.20
実施例2	静置1H後二層に分離せず	20	29	PTFE	46	25	2.60	0.0035	55	0.22
実施例3	静置1H後二層に分離せず	13	5	PTFE	70	25	2.65	0.0012	105	0.14
実施例4	静置1H後二層に分離せず	13	25	PTFE	50	25	2.65	0.0010	60	0.10
比較例1	静置1H後二層に分離した (安定性なし)	40	—	PTFE	—	—	—	—	—	—
比較例2	静置1H後二層に分離せず	—	0	PTFE	75	25	2.60	0.0006	150	0.09
比較例3	—	—	0	ポリイミド樹脂	52	48	4.50	0.0080	60	0.60

第1表にみるように、実施例1～4で得られた積層板は、比較例2～3で得られた積層板に比べて、誘電率、誘電正接、熱膨張係数のいずれについても低い値を有することがわかる。また、実施例1で得られた積層板の吸水率と実施例4で得られた積層板の吸水率の比較から、中空ガラス球をシランコート剤でコーティングすることによって、積層板の吸水率を低くすることができることがわかる。

〔発明の効果〕

この発明にかかるプリブレッグは、低誘電率かつ低熱膨張係の安定した性能を有する。そのため、このプリブレッグを積層成形して得られた積層板は、低誘電率かつ低熱膨張係数の優れた性能を有するので、高多層で大型のプリント配線板分野等において非常に有用な材料となる。

また、上記プリブレッグは、複雑な装置や工程を必要としない含浸法により得られたものであるため、製造コストが低いものとなっている。

代理人 弁理士 松 本 武 彦

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**